

Zum Cyclisierungsverhalten von 2-Aminoethylphosphinen *

K. Issleib, H. Schmidt und E. Leissring,

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, DDR-4010 Halle

(Eingegangen den 26. April 1988)

Abstract

The reactions of 2-aminoethylphosphine (**1a**) and 2-(*N*-methylamino)ethylphosphine (**1b**) towards electrophiles are described. In the case of **1a** and the aromatic aldehydes, cyclization to the 1,3-azaphospholane is observed, and when pivaloyl chloride is used *N*-acylation takes place. The reaction of **1b** with amidacetals leads to the formation of the 1,3-azaphospholene. This compound dimerizes to give the 1,3-diphosphetane, which has been identified by diffraction X-ray studies. The structures of the new compounds are discussed by means of their NMR data.

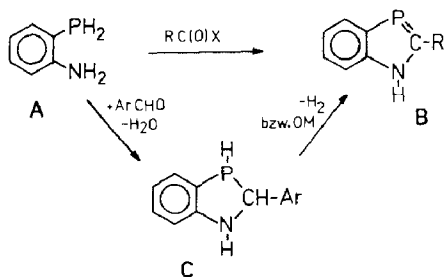
Zusammenfassung

Das Reaktionsverhalten von 2-Aminoethylphosphin (**1a**) und 2-(*N*-Methylamino)-ethylphosphin (**1b**) gegenüber Elektrophilen wird beschrieben. Im Falle von **1a** und aromatischen Aldehyden wird Kondensation zum 1,3-Azaphospholan beobachtet, während mit Pivaloylchlorid lediglich *N*-Acylierung erfolgt. Der Einsatz von Amidacetalen liefert mit **1b** das 1,3-Azaphospholen. Letzteres dimerisiert zum entsprechenden 1,3-Diphosphetan, dessen Struktur röntgenographisch bestimmt wird. Die beschriebenen Reaktionsprodukte werden anhand ihrer NMR-Daten charakterisiert.

Einleitung

2-Aminophenylphosphin (**A**) reagiert mit verschiedenartigen Carbonsäurederivaten, wie Carbonsäurechloriden, -estern oder -imidoesterhydrochloriden, im Sinne einer cyclisierenden Kondensation zu 1*H*-1,3-Benzazaphospholenen (**B**) [1,2]. Die Wechselwirkung von **A** mit aromatischen Aldehyden liefert 1,3-Benzazaphospholane (**C**), die sich aber bei thermischer Beanspruchung oder unter Einwirkung von Oxydationsmitteln (OM) ebenfalls zu **B** stabilisieren [2,3].

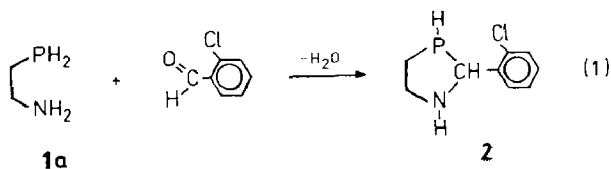
* Herrn Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet.



In Fortführung dieser Arbeiten galt es zu prüfen, ob sich die nichtbenzokondensierten 2-Aminoethylphosphine **1a** und **1b**, in denen eine, Cyclisierungsreaktionen begünstigende, *cis*-Anordnung der beiden nucleophilen Zentren -NH₂ bzw. -NHR und PH₂- nicht zwangsläufig vorliegt, als Ausgangskomponenten vor allem zur Bildung von $\sigma^2\lambda^3$ -Phosphorheterocyclen eignen.

Ergebnisse

Die Kondensation von **1a** mit aromatischen Aldehyden führt, wie aus zurückliegenden Ergebnissen aus unserem Arbeitskreis hervorgeht [4,5], zu 1,3-Azaphospholanen, was am Beispiel von *o*-Chlorbenzaldehyd unter Bildung von **2** gemäß Gl. 1 gezeigt wird.



2 liegt wegen der chiralen Zentren in 2- und 3-Stellung des Heterocyclus als Diastereomerenmischung vor. Im ³¹P-NMR-Spektrum (Tab. 1) finden sich daher zwei Dubletts, deren Peaks durch Kopplungen mit Protonen an den Nachbarkohlenstoffatomen nochmals zu Dubletts bzw. Triplets aufgespalten sind. Unter Berücksichtigung der Diederwinkelabhängigkeit von ²J(PH)-Kopplungen [6] ist das Dublett dem Isomer **2a** und das Triplet bei -40.8 ppm dem Isomer **2b** zuzuordnen.

Eine Dehydrierung von **2**, in Analogie zur oben für **C** gefundenen Reaktion, zu einem 1,3-Azaphospholen ließ sich weder durch Thermolyse von **2** noch durch Versuche unter Einsatz verschiedener Oxydationsmittel realisieren.

2-Aminoethylphosphine wie **1a** und **1b** repräsentieren mit den reaktiven Amino- und Phosphinofunktionen konkurrierende Angriffszentren für Elektrophile. In Übereinstimmung mit früheren Arbeiten [5] bildet sich bei äquimolarem Umsatz von **1a** mit Pivaloylchlorid das *N*-acylierte Derivat H₂PCH₂CH₂N(H)COC(CH₃)₃ (**3**) (NMR-Daten s. Tab. 1). Im Unterschied zum Verhalten von dem *o*-Aminophenylphosphin **A** erfolgt hier, auch unter saurer Katalyse, keine Ringschlußreaktion.

Cyclisierende Kondensation wird aber bei Einsatz von Amidacetalen beobachtet, wobei 1,3-Azaphospholene entstehen. So bildet sich durch Kondensation von **1b** mit Dimethylacetamid-dimethylacetal gemäß Gl. 2 das 1,2-Dimethyl-1*H*-1,3-azaphospholen-(2) (**4**).

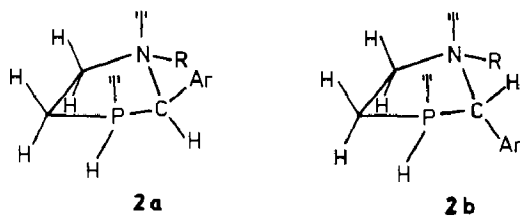


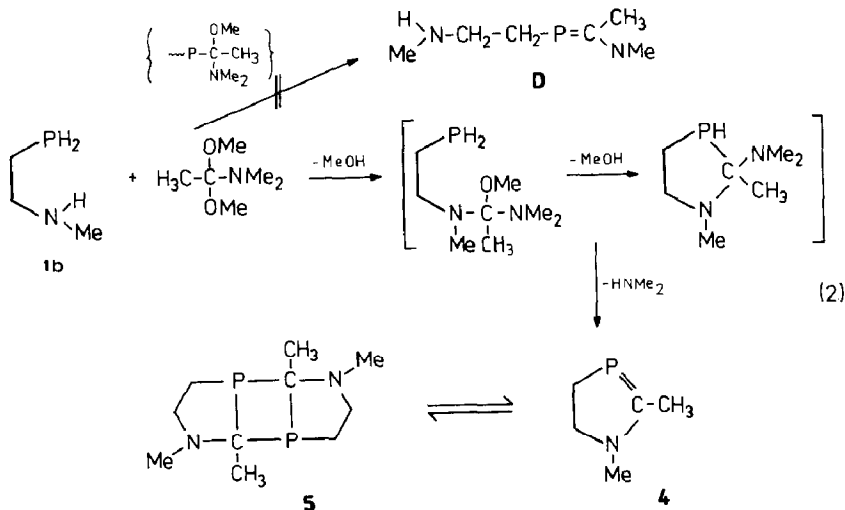
Fig. 1. Diastereomer von 2.

Das cyclische Phosphaalken **4** zeigt die für σ^2 -Phosphine typischen NMR-Daten. Wegen der Aminosubstitution des Methylidenkohlenstoffs erscheint das ^{31}P -NMR-Signal im Hochfeldteil des σ^2 -P-Erwartungsbereiches bei +64.9 ppm mit einer Quartettfeinaufspaltung von 14.5 Hz durch die Protonen des Methylsubstituenten in 2-Stellung (im ansonsten stark überlagerten ^1H -NMR-Spektrum wird für diese Methylprotonen ein Dublett bei 1.8 ppm, $^3J(\text{PH})$ 14.5 Hz registriert). Die ^{13}C -Resonanz des $\text{P}=\text{C}$ -Kohlenstoffatoms findet sich bei 196.5 ppm mit einer charakteristischen $^1J(\text{PC})$ -Kopplung von 52.2 Hz.

Wie auch für andere Methylidenphosphine beobachtet [7,8], dimerisiert das sterisch nicht sonderlich abgeschirmte $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindungssystem in **4** zu einem 1,3-Diphosphetan **5**. Bemerkenswert für den Tricyclus **5** ist, verglichen mit anderen Vertretern dieser Art, das vergleichsweise tieffeldverschobene ^{31}P -NMR-Signal bei 59.8 ppm, was möglicherweise auf die, bedingt durch 5,4,5-Ringkombination hervorgerufenen Bindungswinkelveränderungen am Phosphor (siehe hierzu die Grösse des Winkels $\text{C}(5)\text{-P-C}(2)$ von 91.1°) zurückzuführen ist. Für die Verbindung $[\text{CH}_3\text{PC}(\text{NMe}_2)_2]_2$ resultiert z. B. eine ^{31}P -Verschiebung von -22.7 ppm [7].

Da wegen der Überlagerung der ^{13}C -NMR-Signale von **4** und **5**, die in Lösung in vergleichbarer Konzentration vorliegen, nur eine versuchsweise Zuordnung möglich war (siehe Tab. 1), wurde **5** röntgenstrukturanalytisch untersucht.


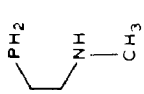
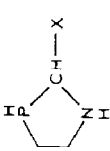
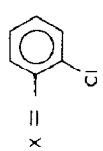
5 kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten a 685.2(2), b 1368.3(4) und c 684.4(2) pm. β $110.96(3)^\circ$, $Z = 2$ (das Molekül ist ein zentrosymmetrisches Dimeres, vgl. Fig. 2). Der R -Wert beträgt 0.041.



(Fortsetzung s. S. 76)

Tabelle 1

³¹P- und ¹³C-NMR-Daten der Verbindungen **1** bis **5** in ppm/Multiplicität/Kopplungskonstanten in Hz

Verb. Nr.	Struktur-Formel	$\delta(^{31}\text{P})$	$\delta(^{13}\text{C})$			
			P-CH ₂	N-CH ₂	NCH ₃	sonstige
1a		-150/t/190	19.1/d/9.5	45.6/d/24.3	-	-
1b		-149.5/t/ 188.8	14.3/d/8.8	54.3 (breit)	35.7	-
2a,b		-54.2/d/d ¹ J(PH) 181.6 ³ J(PH) 19.5	21.4/d/12.1 und	50.7/d/4.2 und	-	CH: 51.6/d/4.5 und
		-40.8/d/t ¹ J(PH) 184.8 ³ J(PH) 19.3	24.1/d/12.2	59.4/d/18.9	-	55.8/d/11.6

3		-151.2/t/ 193	14.4/d/11.1	42.2	-	C-CH ₃ 38.2 C-CH ₃ 27.3 C=O 178
4		+64.9/q/ ³ J(PH) 14.5	21.5/d/29 ^a	49.6/d/14	34.9	P=C 196.5/d/ 52.2 C-CH ₃ 17.05/d/ 28.1 ^a
5		+59.8	33.8 p.t. ¹ J(PC) + ³ J(PC) = 22	43.9 p.t. ² J(PC) + ³ J(PC) = 11.6	33.4 ³ J(PC) + ³ J(PC) = 21.7	P-C-P 56.8/t/ ¹ J(PC) ca. 1 C-CH ₃ 18.9 ² J(PC) 11.9

^a Zuordnung nicht sicher.

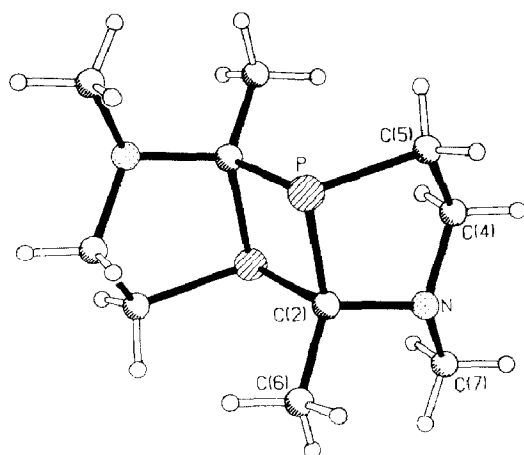
Fig. 2. Molekülstruktur des 1,3-Diphosphetans **5**.

Tabelle 2

Bindungslängen (pm)

P–C(2)	188.8(2)	P–C(2 <i>i</i>)	191.5(2)
P–C(5)	185.3(2)	N–C(2)	147.8(3)
N–C(4)	146.3(3)	N–C(7)	145.8(3)
C(2)–C(6)	152.2(3)	C(4)–C(5)	151.5(4)

Tabelle 3

Bindungswinkel (°)

C(5)–P–C(2)	91.1(1)	C(2)–P–C(2 <i>i</i>)	86.2(1)
C(5)–P–C(2 <i>i</i>)	103.5(1)	C(4)–N–C(2)	109.5(2)
C(7)–N–C(2)	114.6(2)	C(7)–N–C(4)	112.3(2)
N–C(2)–P	105.5(1)	C(6)–C(2)–P	116.2(2)
C(6)–C(2)–N	109.9(2)	P–C(2)–P(<i>i</i>)	93.8(1)
N–C(2)–P(<i>i</i>)	112.9(1)	C(6)–C(2)–P(<i>i</i>)	117.2(1)
C(5)–C(4)–N	106.2(2)	C(4)–C(5)–P	106.6(1)

Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt. Verlängerte P/C-Einfachbindungsabstände (185 pm Durchschnittswert) im Vierring scheinen für 1,3-Diphosphetane typisch zu sein [9].

Experimentelles

Sämtliche Arbeiten werden unter Argon unter Verwendung absolutierter Lösungsmittel durchgeführt. Zur Aufnahme der NMR-Daten vgl. Ref. [10].

2-Aminoethylphosphin (**1a**) [4] und 2-(*N*-Methylamino)-ethylphosphin (**1b**) werden aus $\text{RHNCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{H}$) und NaPH_2 in flüssigem Ammoniak hergestellt.

1b: Ausbeute 45 bis 55%; Sdp. 115 bis 118°C.

2-(o-Chlorphenyl)-1,3-azaphospholan (2)

Äquimolare Mengen an 2-Aminoethylphosphin und *o*-Chlorbenzaldehyd (jeweils 0.05 mol) werden in Benzen am Wasserabscheider erhitzt, bis sich die berechnete Menge Wasser gebildet hat (etwa 30 h). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt ein farbloses Öl, das durch Destillation gereinigt wird.

Ausbeute 76%; Sdp. 64 bis 66° C/0.2 mmHg.

2-(N-(2,2-Dimethylpropionyl)amino)-ethylphosphin (3)

Zu einer Mischung aus 0.03 mol 2-Aminoethylphosphin und Kaliumcarbonat (0.1 mol) in 50 ml Benzen tropft man in der Siedehitze unter Rühren 2,2-Dimethylpropionylchlorid (0.03 mol) in 30 ml Benzen. Das Reaktionsgemisch wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration über eine G3-Fritte wird das Lösungsmittel abdestilliert und das zurückbleibende Öl fraktioniert destilliert.

Ausbeute 87%; Sdp. 106 bis 108° C/3 mmHg; farblose Kristalle aus dem Destillat; Schmp. 117 bis 118° C.

1,2-Dimethyl-1,3-azaphospholen (4) und 1,3-Diphosphetan (5)

Äquimolaren Mengen an 2-(*N*-Methylamino)-ethylphosphin (**1b**) und Dimethylacetamid dimethylacetal werden ohne Lösungsmittel im Wasserbad erwärmt, wobei das gebildete Methanol sowie Dimethylamin abdestillieren. Die NMR-spektroskopisch abgeschätzte Ausbeute an **4** und **5** liegt bei ca. 92%. Aus dem Gemisch **4/5** und wenig Benzen kristallisiert **5** nach längerem Stehen in Form farbloser grober Kristalle.

Dank

Den Herren Professoren Dr. Peter G. Jones und Dr. Gene Carpenter danken wir für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalyse.

Literatur

- 1 K. Issleib und R. Vollmer, Z. Chem., 18 (1978) 451.
- 2 K. Issleib, R. Vollmer, H. Oehme und H. Meyer, Tetrahedron Lett., (1978) 441.
- 3 K. Issleib und R. Vollmer, Z. Anorg. Allg. Chem., 481 (1981) 22.
- 4 K. Issleib und H. Oehme, Chem. Ber., 100 (1967) 2685.
- 5 K. Issleib und H. Oehme, Tetrahedron Lett., (1967) 1489.
- 6 J.P. Albrand, D. Gagnaire und J.B. Robert, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1968) 1468.
- 7 G. Becker, W. Uhl und H.-J. Wessely, Z. Anorg. Allg. Chem., 479 (1981) 41.
- 8 H. Oehme, E. Leißring und H. Meyer, Tetrahedron Lett., 21 (1980) 1141.
- 9 G. Becker und W. Uhl, Z. Anorg. Allg. Chem., 475 (1981) 35. G. Becker, W. Massa, O. Hundt und R. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem., 485 (1982) 23.
- 10 K. Issleib, H. Schmidt und E. Leißring, J. Organomet. Chem., 330 (1987) 17.